

(51)

Int. Cl.:

C 11 d, 3/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 23 e, 2

(10)

(11)

Offenlegungsschrift 2232 353

(21)

Aktenzeichen: P 22 32 353.1

(22)

Anmeldetag: 1. Juli 1972

(43)

Offenlegungstag: 18. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 2. Juli 1971

(33)

Land: Luxemburg

(31)

Aktenzeichen: 63458

(54)

Bezeichnung: Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit verbesserter Hemmwirkung bezüglich Farbstoffübertragung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Procter & Gamble European Technical Center,
Strombeck-Bever (Belgien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Hoeppener, A.;
Wolff, H. J., Dipl.-Chem. Dr. jur.; Beil, H. Chr., Dr. jur.;
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt

(72)

Als Erfinder benannt: Cracco, Francis Jean Marie Pierre Charles,
Cincinnati, Ohio (V. St. A.); Nunziata, Gennaro, Brüssel

DT 2232353

ORIGINAL INSPECTED

G 1.73 209 883/1076

14/80.

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEHLER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

623 FRANKFURT AM MAIN-HÖCHST
ADOLFSTRASSE 58

2232353

29. Juni 1972

Unsere Nr. 17 982

Procter & Gamble
Strombeek-Bever/Belgien

Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit verbesserter
Hemmwirkung bezüglich Farbstoffübertragung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Wasch- und Reinigungsmittelmischungen mit verbesserter Hemmwirkung bezüglich Farbstoffübertragung. Die damit erzielten Vorteile, das heißt der wirksame Schutz von weißen Geweben während des Waschens von gemischten weißen und gefärbten Beschickungen, wird durch die Verwendung von Wasch- und Reinigungsmittelmischungen erzielt, die von anionischen oberflächenaktiven Mitteln im wesentlichen frei sind und die als wesentliche Bestandteile eine Kombination von nichtionischen oberflächen-

209883/1076

ORIGINAL INSPECTED

aktiven Mitteln und einem teilweise oder völlig wasserlöslichen polymeren Bestandteil auf Basis von Polyvinylpyrrolidon enthalten. Optimale Ergebnisse werden durch Verwendung einer oberflächenaktiven Mischung erzielt, die nichtionische und zwitterionische oberflächenaktive Mittel in Kombination mit den speziellen polymeren Bestandteilen enthalten.

Die Verwendung von Polyvinylpyrrolidon in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen ist bekannt. Nach dem Stande der Technik wird es jedoch ausschließlich als Schmutz-Suspendiermittel verwendet, das entweder allein oder in Kombination mit anderen Schmutz-Suspendiermitteln zur Anwendung gelangt. Mit anderen Worten wird somit Polyvinylpyrrolidon den Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zur Verbesserung der ungenügenden Schmutz-Suspendieraktivität synthetischer anionischer Detergensaktivbestandteile, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, zugesetzt. Die USA-Patentschrift Nr. 3,318,816 stellt ein gutes Beispiel für den erwähnten Stand der Technik dar. Sie beschreibt Wasch- und Reinigungsmittelmischungen, die ein wasserlösliches höheres Alkylbenzolsulfonat gemeinsam mit einem Gemisch von Schmutz-Suspendiermitteln, nämlich wasserlösliche Carboxymethylcellulose und ein wasserlösliches Vinylpyrrolidonpolymer, enthalten. Die Angaben in der USA-Patentschrift Nr. 3,000,830 sind mehr oder weniger auf das gleiche Ziel ausgerichtet, das heißt die Schmutz-Suspendierkennmerkmale von Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zu verbessern, die anionische synthetische Detergentien, wie Alkylbenzolsulfonate, enthalten.

Diese bekannten Zusammensetzungen geben jedoch keinerlei Schutz gegen den Farbstoffübergang, der im Falle von gemischten weißen und gefärbten Beschickungen von Textilien auftritt, die in einem einzigen Waschvorgang gewaschen werden. Dieser Farbstoffübergang auf die weißen Gewebe ist ein sehr gut bekanntes, seit langem bestehendes Problem, das, obgleich

209883/1076

viel Zeit und Mühen dafür aufgewendet worden sind, bis heute noch keine technisch brauchbare Lösung gefunden hat.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung von Wasch- und Reinigungsmittelmischungen, die eine wirksame Regelung - Hemmung - dieser störenden Farbstoffübertragungserscheinungen für den Fall ermöglichen, daß gemischte weiß/färbig-Beschickungen von Textilien in einem einzigen Waschvorgang gewaschen werden. Insbesondere sind diese Vorteile durch die Verwendung von Wasch- und Reinigungsmittelmischungen erzielbar, die oberflächenaktive Mittel, Gerüststoffe, polymere Bestandteile und gewünschtenfalls andere übliche Wasch- und Reinigungsmittelzusätze aufweisen und die im wesentlichen aus etwa 95 bis etwa 60 Gew.-% nichtionischen Detergentien und aus 5 bis etwa 40 Gew.-% eines wasserlöslichen oder teilweise löslichen Polymerbestandteiles auf Basis von Vinylpyrrolidon bestehen. Außerdem sollen diese Wasch- und Reinigungsmittelmischungen im wesentlichen von anionischen oberflächenaktiven Bestandteilen frei sein.

Die wasserlöslichen oder teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteile auf Basis von Vinylpyrrolidon können durch die Homopolymeren und/oder die Copolymeren mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 10.000 bis etwa 1.000.000 repräsentiert werden. Die Homopolymeren sind in Wasser und in einer überraschend großen Zahl organischer Lösungsmittel löslich. Dies ist im Zusammenhang mit der Bildung von transparenten Filmen, die auf glatten Oberflächen fest haften, bekannt. Sie können auch für industrielle Zwecke Anwendung finden und/oder finden bereits eine solche Anwendung als Suspendiermittel (möglicherweise in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen), als Bindemittel, Stabilisatoren sowie in pharmazeutischen Präparaten. Es handelt sich dabei um in chemischer und toxikologischer Hinsicht im wesentlichen inerte Produkte. Das Homopolymer, das vorzugsweise bei diesen Zusammensetzungen verwendet werden soll,

hat ein Molekulargewicht von etwa 15.000 bis etwa 150.000. Copolymere auf Basis von Vinylpyrrolidon können ebenfalls verwendet werden. Es ist bekannt, daß das letztere Monomer mit vielen anderen Typen von Comonomeren in praktisch beliebigen Verhältnissen unter einer umfassenden Vielzahl von Bedingungen leicht polymerisierbar ist. Im Falle der Verwendung von Copolymeren auf Basis von Vinylpyrrolidon im Rahmen dieser Wasch- und Reinigungsmittelmischungen soll das Verhältnis des letzteren Monomers zum Comonomer wenigstens 20 : 80, vorzugsweise wenigstens 50 : 50, betragen. Geeignete Comonomere umfassen Acrylonitrile und Maleinsäureanhydrid. Ohne an irgendeine genaue Erklärung gebunden zu sein, wird angenommen, daß die geeigneten Comonomeren einen stark polarisierten Rest, wie eine endständige -CN-Gruppe, oder eine Ringstruktur, wie eine solche, die sich von Maleinsäureanhydrid ableitet, aufweisen sollen, welcher eine Bindungsaffinität des gleichen Typs wie die Bindungskraft ausüben kann, die von dem in der Pyrrolidonringstruktur vorliegenden >C=O -Rest ausgeübt wird. Das endgültige Kriterium für die Beurteilung der Frage, ob ein gewisses Comonomer zu den für die Verwendung in diesen Mischungen geeigneten Polymerbestandteilen passen kann, kann das folgende sein.

Ein Copolymer mit einem Molverhältnis 50 : 50 von Vinylpyrrolidon : Comonomer wird in die Zusammensetzung des Beispiels 1 - Produktansatz G - einverleibt.

Wird dieses Produkt unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen geprüft, so soll seine Farbstoffübergangsleistung wenigstens im wesentlichen mit der Wirkung identisch sein, die mit Produktansatz G, wie er in Beispiel 1 angegeben wird, erzielt wird, wobei die Versuche mit dem letzteren Produkt unter identischen Bedingungen durchgeführt werden sollen. Falls dies zutrifft, das heißt, falls im wesentlichen Gleichheit hinsichtlich der Farbstoffübergangsregelung erzielt

wird (Polyvinylpyrrolidon gegenüber dem speziellen polymeren Bestandteil), dann stellt dies einen "qualitativen" Hinweis dafür dar, daß dieses Comonomer zum teilweisen Ersatz des Vinylpyrrolidons der Polymerbestandteils zur Verwendung in den Mischungen gemäß der Erfindung geeignet ist. Es ist jedoch offensichtlich, daß noch eine gewisse Arbeit zur Erzielung optimaler Ergebnisse notwendig sein wird, wie die Bestimmung der bevorzugten Menge des speziellen Copolymers sowie eine Ermittlung des optimalen Molverhältnisses von Vinylpyrrolidon zum speziellen Comonomer; solche Ermittlungen können jedoch routinemäßig durchgeführt werden.

Ein Polymerbestandteil, der zur Verwendung im Rahmen der erfindungsgemäßen Mischungen geeignet ist, soll teilweise oder vollständig wasserlöslich sein. Normalerweise sind Homopolymere auf Basis von Vinylpyrrolidon wasserlöslich, wohingegen copolymere Farbstoffübergangsregelungsmittel in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Comonomers weniger wasserlöslich sein können. Aber auch in diesem Fall können die teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteile, das heißt ein Copolymer von Vinylpyrrolidon plus einem Comonomer, zur Regelung der Farbstoffübertragung während des Waschvorganges dienen, wenn sie in suspendierter oder emulgierter Form vorliegen.

Eine große Zahl von Polymerbestandteilen auf Basis von Vinylpyrrolidon, wie sie oben definiert worden sind, kann vorteilhafterweise in den erfindungsgemäßen Mischungen zur Erzielung einer wirksamen Farbstoffübergangsregelung während der Waschvorgänge verwendet werden. Die bevorzugten Polyvinylpyrrolidon-homopolymeren haben ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 15.000 bis etwa 150.000. Bevorzugte Copolymere umfassen die Copolymerisationsprodukte von Vinylpyrrolidon und Acrylonitril in einem Monomerverhältnis von wenigstens 50 % Vinylpyrrolidon. Das Copolymerisationsprodukt von Malein-

209883/1076

säureanhydrid und Vinylpyrrolidon in einem Monomerverhältnis 1 : 1 ist ein weiteres Beispiel eines wirksamen Polymerbestandteils. Das Molekulargewicht der bevorzugten Copolymeren liegt im Bereich von etwa 20 000 bis etwa 200 000.

Der Polymerbestandteil soll in einer Menge von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtmenge an oberflächenaktivem Mittel und Polymerbestandteil, verwendet werden. Sein bevorzugter Verwendungsbereich beträgt etwa 10 bis etwa 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sollen von anionischen oberflächenaktiven Mitteln im wesentlichen frei sein, da diese die Farbstoffübergangsregelungsaktivität, die durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen erzielbar ist, hemmen. Geringe Mengen dieser anionischen oberflächenaktiven Mittel vermindern die Leistung nicht wesentlich. 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%

der gesamten oberflächenaktiven Stoffe stellen die maximale Menge an anionischen oberflächenaktiven Mitteln dar, die einverleibt werden können, ohne daß eine nachteilige Beeinflussung der Farbstoffübergangsregelung bewirkt wird.

Etwa 95 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise etwa 90 bis etwa 70 Gew.-%, nichtionische Detergentien werden als wesentliche Bestandteile der erfindungsgemäßen Mischungen verwendet. Alle nichtionischen oberflächenaktiven Mittel können für diesen Zweck verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch jene, die durch Kondensation von Alkylenoxiden, vorzugsweise Äthylenoxiden, mit organischen hydrophoben Verbindungen entstehen. Übliche hydrophobe Gruppen umfassen Kondensationsprodukte von Propylenoxiden mit Propylenglykol, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Propylenoxiden und Äthylendiamin, aliphatische Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Amine von Fettsäuren. Bevorzugte nichtionische Detergentien werden durch Verbindungen der allgemeinen Formel AE_n ver-

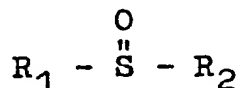
209883/1076

BAD ORIGINAL

anschaulicht, worin A eine Alkylkette mit 8 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20, Kohlenstoffatomen oder einen Alkylphenylrest mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette; E einen Alkylenoxyrest, vorzugsweise Äthylenoxid, und n eine ganze Zahl von 6 bis 20 bedeuten. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Talgalkoholen mit 6 bis 16 Molen Äthylenoxid.

Beispiele anderer nichtionischer Detergentien, die zur Verwendung geeignet sind, sind Aminoxide, Phosphinoxide und Sulfoxide mit semipolaren Kennmerkmalen. Besondere Beispiele langkettiger tertiärer Aminoxide umfassen Dimethyldodecylaminoxid und bis-(2-Hydroxyäthyl)-dodecylamin. Spezielle Beispiele geeigneter Phosphinoxide sind in der USA-Patentschrift Nr. 3,304,263 angegeben und umfassen Dimethyldodecylphosphinoxid und Dimethyl-(2-hydroxydodecyl)-phosphinoxid.

Die geeigneten langkettigen Sulfoxide entsprechen der allgemeinen Formel



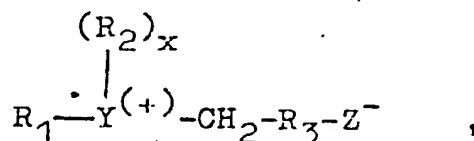
worin R_1 und R_2 substituierte oder unsubstituierte Alkylreste darstellen, wobei der erstere etwa 10 bis etwa 28 Kohlenstoffatome enthält, während R_2 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist. Spezielle Beispiele dieser Sulfoxide sind Dodecylmethylsulfoxid und 3-Hydroxytridecylmethylsulfoxid.

Bei den bevorzugten Ausführungsformen gemäß der Erfindung wird ein Teil der nichtionischen Detergentien durch zwitterionische oberflächenaktive Mittel ersetzt, worin das Verhältnis von nichtionischen zu zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln von 4 : 1 bis 1 : 2 variiert, wobei die Gesamtmenge dieser oberflächenaktiven Mischung etwa 95 bis

etwa 60 Gew.-% der Mischung aus oberflächenaktivem Mittel und Polymerbestandteil ausmacht. Die bevorzugten zwitterionischen oberflächenaktiven Mittel sind:

das Natriumsalz von Talg-di-C₁₋₄-alkylammoniopropionat;

solche der allgemeinen Formel



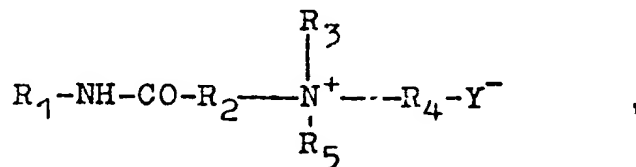
worin R₁ Alkyl, Alkenyl oder einen Hydroxyalkylrest mit etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und gewünschtenfalls bis zu etwa 10 Äthylenoxidabschnitte und auch einen Glycerylabschnitt enthält; Y bedeutet ein Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom; R₂ ist eine Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; X bedeutet 1, falls Y Schwefel symbolisiert und 2, falls Y Phosphor symbolisiert; R₃ stellt einen Alkylen- oder Hydroxyalkylenrest mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen dar und Z ist ein Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphat- oder Phosphonatrest.

Beispiele für diese Klasse zwitterionischer Mittel sind:

3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat;

3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat;

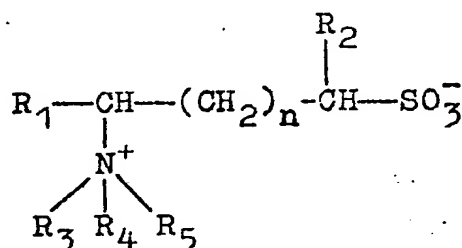
solche der allgemeinen Formel



worin R₁ eine höhermolekulare Alkylgruppe mit 8 bis 20 Koh-

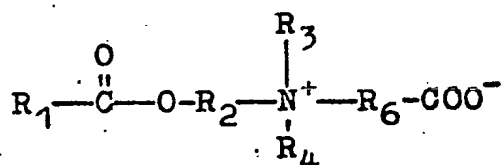
lenstoffatomen, R_2 eine aliphatische, brückenbildende Gruppe, z.B. eine CH_2 -Gruppe oder eine Aminoalkylgruppe, R_3 , R_4 und R_5 nieder-Alkylgruppen mit maximal 4 und vorzugsweise maximal 2 Kohlenstoffatomen, wobei die Gruppen R_3 und R_5 unter Bildung eines heterocyclischen Ringes miteinander verbunden sein können und worin Y eines der Anionen $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ ist, bedeuten;

Sulfobetaine der allgemeinen Formel



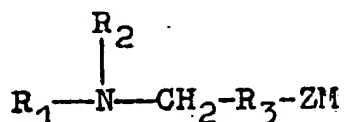
die in der südafrikanischen Patentanmeldung Nr. 69/5788 beschrieben sind; und

die Betaine der allgemeinen Formel



die in der USA-Patentschrift Nr. 3,265,719 beschrieben sind;

jene, die der allgemeinen Formel



entsprechen, worin R_1 Alkyl mit etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, R_2 Alkyl mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff, R_3 Alkylen mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen,

209883/1076

2232353

Z Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat und M ein salzbildendes Kation bedeuten. Natrium-3-dodecylamino-propionat ist ein Beispiel für diese Klasse von zwitterionischen Verbindungen.

Die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung können je nach Wunsch in fester, pastenförmiger oder flüssiger Form vorliegen. In Abhängigkeit von speziellen Merkmalen der Mischung und auch unter Berücksichtigung der beabsichtigten Anwendung können die üblichen Detergensenzusätze beigegeben werden. Deren Wahl in qualitativer und quantitativer Hinsicht steht wieder mit der Art der Mischung und dem beabsichtigten Anwendungszweck in Zusammenhang. Beispiele für diese Detergensenzusätze sind die Detergensgerüststoffe, Peroxybleichverbindungen, schaumregelnde Mittel (schaum-erhöhende und schaumvermindernde Mittel), optische Aufheller, Farbstoffe, Parfums, Enzyme (Proteasen, Amylasen, Lipasen) und deren Mischungen.

Die Detergensgerüststoffe können in diesen Mischungen in Mengen bis zu 50 Gew.-%, berechnet auf die gesamte Wasch- und Reinigungsmittelmischung, angewendet werden. Vorzugsweise soll das Gewichtsverhältnis von organischem Detergens zu Gerüststoff etwa 5 : 1 bis etwa 1 : 20 betragen.

Die Gerüststoffe können anorganischer oder anorganischer Natur sein und können aus einer umfassenden Vielzahl bekannter Gerüststoffmaterialien ausgewählt werden. Brauchbare anorganische Gerüststoffe sind die Alkalimetallcarbonate, -phosphate, -polyphosphate und -silicate. Spezielle Beispiele solcher Salze sind die Natrium- und Kaliumtripolyphosphate, -carbonate, -phosphate und -hexametaphosphate. Brauchbare organische Gerüststoffe sind die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammonium-polyphosphonate, -polyacetate und -polycarboxylate. Die Polyphosphonate umfassen

209883/1076

BAD ORIGINAL

insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze von Äthylendiphosphonsäure, Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure und Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1,1,2-triphosphonsäure. Andere Beispiele umfassen die wasserlöslichen Salze von Äthan-2-carboxy-1,1-diphosphonsäure, Hydroxymethandiphosphonsäure, Carbonyldiphosphonsäure, Äthan-1,1,2-triphosphonsäure, Äthan-2-hydroxy-1,1,2-triphosphonsäure, Propan-1,1,3,3-tetraphosphonsäure, Propan-1,1,2,3-tetraphosphonsäure und Propan-1,2,2,3-tetraphosphonsäure.

Polyacetat-Gerüststoffsalze, die im Rahmen der Erfindung verwendbar sind, umfassen die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze der folgenden Säuren: Äthylendiamintriessigsäure, N-(2-Hydroxyäthyl)-nitriodiessigsäure, Diäthylentriaminpentaessigsäure bzw. 1,2-Diamincyclohexantetraessigsäure.

Die Polycarboxylat-Gerüststoffsalze, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, bestehen aus wasserlöslichen Salzen von polymeren aliphatischen Polycarbonsäuren des in der USA-Patentschrift Nr. 3,308,067 beschriebenen Typs. Beispiele umfassen Natriumpolyitaconat und Natriumpolymaleat.

Peroxybleichverbindungen können in Mengen bis zu 30 Gew.-% der gesamten Wasch- und Reinigungsmittelmischung einverleibt werden. Alle Bleichbestandteile, die derzeit in Wasch- und Reinigungsmittelmischungen verwendet werden, sind in den Mischungen gemäß der Erfindung brauchbar. Natriumperborat und Natriumpercarbonat werden wegen ihrer leichten Verfügbarkeit bevorzugt. Es können auch bis zu 20 Gew.-% der Wasch- und Reinigungsmittelmischung an Aktivatoren für Peroxybleichverbindungen zugesetzt werden. Diese dienen dazu, die Peroxybleichbestandteile bei niedriger Temperatur besser auszunützen. In der Regel bilden sie mit dem Aktivsauerstoff der Bleichverbindungen Persäuren; diese Persäuren üben ihre

Bleichaktivität wirksamer und bei niedriger Temperatur aus. Bekannte Aktivatoren sind Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetyläthylendiamin, Triacetylisocyanurat und Benzoylimidazol.

Es können auch schaumregelnde Mittel in einer Menge bis zu 10 % den fertigen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen zugesetzt werden. Ihre Menge und ihre Art hängen häufig von dem beabsichtigten Verwendungszweck der speziellen Wasch- und Reinigungsmittelmischung ab. Beispielsweise sollen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen, die zur Verwendung für die automatische (Maschinen) Wäsche vorgesehen sind, Schaumunterdrücker enthalten, wie z.B. gesättigte Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder Siloxane.

Relativ kleine Mengen anderer Detergensenzusätze, wie optische Aufheller, Farbstoffe, Parfums usw., werden in Mengen einverleibt, die üblicherweise 5 Gew.-% der gesamten Wasch- und Reinigungsmittelmischung nicht überschreiten. Bis zu 5 % Proteasen, Amylasen, Lipasen oder deren Mischungen können ebenfalls zugesetzt werden.

Die Vorteile, die sich durch die erfindungsgemäßen Mischungen ergeben, werden in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

B e i s p i e l 1 : Eine körnige Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung wird durch Anwendung der üblichen Sprühtrocknungsmethode hergestellt.

Bestandteile:

Gew.-Teile:

oberflächenaktives Mittel

siehe unten

Natriumtripolyphosphat	66
Natriumsulfat	13
Carboxymethylcellulose	1,5
Polymerbestandteil	siehe unten
Feuchtigkeit und kleinere Zusätze (Enzyme, Aufhel- ler, Parfum usw.) Rest auf	100

Diese Mischung wird zum Waschen von färbigen und weißen Testlappen unter laboratoriumsmäßig simulierten Waschbedingungen mit einer Standard-LINITEST-Anlage, die von der Firma Quarzlampen Gesellschaft m.b.H. in Hanau/Main, Deutschland, geliefert wird, verwendet.

Der Gesamt-Weißgrad der ungefärbten Lappen wird visuell durch zwei unabhängige Beobachter beurteilt, die Fachleute für solche Auswertungen sind, indem eine Beurteilung der Paare (AB), (AC) ... (AL) ... (KL) erfolgt; die Beurteilungen erfolgen mit vier Wiederholungen (vollständiger Rundum-Vergleich zwischen den Behandlungen). Es wird ein Standardmaßstab von -3, -2, -1, 0, 1, 2 und 3 verwendet, worin 0 bedeutet, daß die Gewebe gleich sind, 1 bedeutet, daß ein geringer Unterschied vorliegt, 2 bedeutet einen mäßigen Unterschied und 3 bedeutet einen großen Unterschied.

Der Leistungstest wird unter Anwendung der folgenden Variablen durchgeführt:

Produktkonzentration in der Waschlösung:

0,4 Gew.-% der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelmischung.

Wasserhärte:

$3.4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Ca/mg = 3 / 1).

209883/1076

Waschbedingungen:

2 kumulative Gänge; von Zimmertemperatur bis 60°C in 15 Minuten und Beibehaltung der letzteren Temperatur während 5 Minuten.

Testgewebe:

- (1) Lappen, bestehend aus aus Cellulose stammenden Cuproammoniumacetatfasern, die mit dispergierten und direkten blauen Farbstoffen gefärbt sind.
- (2) Lappen, bestehend aus aus Cellulose stammenden Viskose-Fasern die mit Harz behandelt worden sind, die mit direktem blauen Farbstoff gefärbt sind.
- (3) Weiße Bezugslappen beliebigen Ursprungs.

Produktzusammensetzung:

- A: Oberflächenaktives Mittel:
8 Gew.-% geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz,
2 Gew.-% Alkaliseifen, die sich von gesättigten C₁₆₋₂₂-Fettsäuren ableiten,
Polymerbestandteil:
keiner.
- B: Oberflächenaktives Mittel:
wie bei A angegeben,
Polymerbestandteil:
1,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von etwa 40.000.
- C: Oberflächenaktives Mittel:
wie unter A angegeben,
Polymerbestandteil:
3 Gew.-% wie unter B angegeben.
- D: Oberflächenaktives Mittel:
5 Gew.-% Kondensationsprodukt aus Talgalkohol mit 10 Molen Äthylenoxid,

209883/1076

BAD ORIGINAL

Polymerbestandteil:
keiner.

E: Oberflächenaktives Mittel:
10 Gew.-% wie für D angegeben,
Polymerbestandteil:
keiner.

F: Oberflächenaktives Mittel:
15 Gew.-% wie unter D angegeben,
Polymerbestandteil:
keiner.

G: Oberflächenaktives Mittel:
wie für D angegeben,
Polymerbestandteil:
wie für B angegeben.

H: Oberflächenaktives Mittel:
wie für D angegeben,
Polymerbestandteil:
wie für C angegeben.

I: Oberflächenaktives Mittel:
wie für E angegeben,
Polymerbestandteil:
wie für B angegeben.

J: Oberflächenaktives Mittel:
wie für E angegeben,
Polymerbestandteil:
wie für C angegeben.

K: Oberflächenaktives Mittel:
wie für F angegeben,
Polymerbestandteil:
wie für B angegeben.

L: Oberflächenaktives Mittel:
wie für F angegeben,
Polymerbestandteil:
wie für C angegeben.

Die Gesamtergebnisse des Aussehens hinsichtlich Weißgrad sind wie folgt:

Zahl der Gänge:	2							
Test-gewebe:	(1)							
Produkt-zusammen-setzung:		A	B	C	D	E	F	
		G	H	I	J	K	L	
Beurtei-lung des Aussehens hinsicht-lich Weißgrad:		-2,50	-1,92	-1,00	-0,92	-1,72	-0,92	unge-färb-tes Gewe-be: Prottée
		0,67	1,71	1,25	2,50	0,92	1,92	

Zahl der Gänge:	2							
Test-gewebe:	(2)							
Produkt-zusammen-setzung:		A	B	C	D	E	F	
		G	H	I	J	K	L	
Beurtei-lung des Aussehens hinsicht-lich Weißgrad:		-1,96	-0,67	0,17	-1,79	-2,33	-1,92	unge-färb-tes Gewe-be: Prottée
		1,17	1,42	1,37	1,92	0,79	1,83	

B e i s p i e l 2 : Die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen des Beispiels 1 wurden verwendet, um eine vergleichende Leistungsprüfung vorzunehmen. Die Lappen und die Testbedingungen des Beispiels 1 wurden wie dort angegeben bei-

behalten. Die Auswertungen der Leistung wurden mit einem Hunterlab Modell D 25 Farb- und Farbunterschieds-Meßgerät ausgeführt, das von der Fa. Hunter Associates Laboratory, 5421 Brier Ridge Road, McLean, Virginia, U.S.A. hergestellt wird. Die Eichung der Vorrichtung erfolgte gegen eine "keramische Standardweißplatte", die von der Firma Gardner Laboratory, Bethesda, Maryland, U.S.A. geliefert wird. Der mittlere Farbunterschied ΔE wird unter Anwendung der HUNTER-JUDD-Formel, nämlich

$$\Delta E = fg \left\{ \left(221 \cdot y^{\frac{1}{4}} \left[(\Delta \alpha)^2 + (\Delta \beta)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right)^2 + \left[K \cdot y^{\frac{1}{2}} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}},$$

errechnet (siehe auch D.B. Judd und G. Wyszecki, "Color in Business, Science and Industry", 2. Ausgabe, Seite 294; erschienen bei John Wiley and Sons, Inc., New York-London).

Die Ergebnisse waren die folgenden:

Test-lappen: (a)	Produkt-zusammen-setzung: (b)	Anzahl der Gänge: (c)	Bezugs-lappen: (d)	ΔE : (e)
2	E	2	Frottée	18,48
2	F	2	Frottée	16,19
2	A	2	Frottée	16,03
2	D	2	Frottée	15,66
2	B	2	Frottée	7,26
2	C	2	Frottée	4,46
2	K	2	Frottée	2,38
2	G	2	Frottée	2,28
2	H	2	Frottée	1,92

Forts.:

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
2	I	2	Frottée	1,92
2	J	2	Frottée	1,59
2	L	2	Frottée	0,97
=====				
2	A	1	Frottée	12,94
2	E	1	Frottée	12,26
2	B	1	Frottée	11,76
2	D	1	Frottée	11,27
2	C	1	Frottée	11,13
2	F	1	Frottée	9,85
2	G	1	Frottée	7,52
2	H	1	Frottée	6,99
2	K	1	Frottée	6,99
2	I	1	Frottée	6,48
2	L	1	Frottée	5,99
2	J	1	Frottée	5,67

B e i s p i e l 3 : Es wurden Wasch- und Reinigungsmittel-
mischungen verwendet, die mit den in Beispiel 1 beschriebenen
identisch waren, mit Ausnahme des oberflächenaktiven Mittels
und der Polymerbestandteile, die nachstehend angegeben sind,
um unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen Leistungs-
tests vorzunehmen. Auch die gefärbten Gewebe, die Testgewebe,
die Zahl der Waschgänge und die Beurteilung des
Gesamt-Weißgrades erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

./.

BAD ORIGINAL

209883/1076

Produktzusammensetzung:

- A: Oberflächenaktives Mittel:
10 Gew.-% Kondensationsprodukt von Talgalkohol
mit 11 Molen Äthylenoxid,
Polymerbestandteil:
keiner.
- B: Oberflächenaktives Mittel:
wie unter A angegeben,
Polymerbestandteil:
3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem Mole-
kulargewicht von etwa 40.000.
- C: Oberflächenaktives Mittel:
10 Gew.-% des Kondensationsproduktes von Talg-
alkohol mit 11 Molen Äthylenoxid und 3 Gew.-%
Dimethylhexadecylammoniopropansulfonat-Natrium-
salz,
Polymerbestandteil:
keiner.
- D: Oberflächenaktives Mittel:
10 Gew.-% des Kondensationsproduktes aus Talg-
alkohol mit 11 Molen Äthylenoxid in Kombina-
tion mit 3 Gew.-% Dimethylhexadecylammonio-
propanolsulfonat-Natriumsalz,
Polymerbestandteil:
keiner.
- E: Oberflächenaktives Mittel:
7 Gew.-% des Kondensationsproduktes aus Talg-
alkohol mit 11 Molen Äthylenoxid und 3 Gew.-%
Talgdimethylammoniopropionat-Natriumsalz,
Polymerbestandteil:
3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem Moleku-
largewicht von etwa 40.000.
- F: Oberflächenaktives Mittel:
wie unter C angegeben,

BAD ORIGINAL

209883/1076

Polymerbestandteil:

wie für E angegeben.

G: Oberflächenaktives Mittel:

wie für D angegeben,

Polymerbestandteil:

wie für E angegeben.

Die Testergebnisse waren die folgenden:

Lappen:		Produkt- zusammen- setzung:	Beurteilung des Aussehens hinsichtlich Weißgrad:
Test- gewebe:	Bezugs- gewebe:		
1	Superpolyamid	B	-1,31
1	Superpolyamid	A	-1,00
1	Superpolyamid	C	0,0
1	Superpolyamid	D	0,37
1	Superpolyamid	E	1,44
2	Frottée	C	-2,25
2	Frottée	A	-2,00
2	Frottée	D	-1,37
2	Frottée	F	1,50
2	Frottée	G	1,63
2	Frottée	E	2,06
1	Frottée	A	-2,38
1	Frottée	C	-1,87
1	Frottée	D	-1,12
1	Frottée	B	0,0
1	Frottée	F	0,50
1	Frottée	G	0,88
1	Frottée	E	2,56

209883/1076

B e i s p i e l 4 : Die Polymerbestandteile, die zur Verwendung geeignet sind, können durch Polyvinylpyrrolidon-homopolymere sowie durch gewisse Copolymere, wie sie oben definiert sind, veranschaulicht werden. Deren Einverleibung in die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen gemäß der Erfindung führt zu einer brauchbaren Hemmwirkung bezüglich Farbstoffübertragung, wie aus den folgenden Prüfergebnissen ersehen werden kann.

Es wurden die Wasch- und Reinigungsmittelmischungen des Beispiels 1 mit Ausnahme der oberflächenaktiven Mittel und der Polymerbestandteile, die nachstehend angegeben sind, verwendet, um unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen eine Leistungsprüfung vorzunehmen. Die Bezugsgewebe, die Zahl der Waschfolgen und die Beurteilung des Gesamtaussehens hinsichtlich Weißgrad waren wie in Beispiel 1 beschrieben. Die gefärbten Gewebe waren:

- (1) Wolltestlappen, die mit Chromfarbe gefärbt waren;
- (2) aus Cellulose hergestellte Cuproammoniumacetatlappen, die mit dispergiertem und direktem blauen Farbstoff gefärbt waren;
- (3) harzbehandelte Polyester-Viskoselappen, die mit dispergiertem und direktem Farbstoff gefärbt waren.

Produktzusammensetzung:

A: Oberflächenaktives Mittel:

8 Gew.-% geradkettiges Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz und 2 Gew.-% Alkaliseife, die sich von gesättigten C₁₆₋₂₂-Fettsäuren ableitet,

Polymerbestandteil:

3 Gew.-% eines Copolymers des Polyvinylpyrrolidons mit Acrylnitril.

B: Oberflächenaktives Mittel:

10 Gew.-% des Kondensationsproduktes aus Talgalkohol mit 11 Molen Äthylenoxid,

Polymerbestandteil:

3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von etwa 40.000.

C: Oberflächenaktives Mittel:

wie für B angegeben,

Polymerbestandteil:

wie für A angegeben.

D: Oberflächenaktives Mittel:

wie für B angegeben,

Polymerbestandteil:

3 Gew.-% Polymethacrylsäure.

Die Ergebnisse der Beurteilung des Gesamtaussehens hinsichtlich Weißgrad waren wie folgt:

Lappen:		Produkt-zusammensetzung:	Beurteilung des Aussehens hinsichtlich Weißgrad:
Test-gewebe:	Bezugs-gewebe:		
(a)	(b)	(c)	(d)
1	Superpolyamid	A	-1,69
1	Superpolyamid	B	1,94
1	Superpolyamid	C	1,69
2	Frottée	A	-1,69
2	Frottée	B	2,44
2	Frottée	C	0,69

./.

209883/1076

Forts.:

(a)	(b)	(c)	(d)
3	Frottée	B	0,81
3	Frottée	C	1,19
3	Frottée	D	-1,0
1	Frottée	A	-2,12
1	Frottée	B	1,12
1	Frottée	C	0,81

209883/1076

P a t e n t a n s p r ü c h e :

① Wasch- und Reinigungsmittelmischung mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Mitteln, Gerüststoffen, Polymerbestandteilen und anderen üblichen Waschmittelbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus

etwa 95 bis etwa 60 Gew.-% nichtionischem Detergens und

etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% eines teilweise oder vollständig wasserlöslichen Polymerbestandteils auf Basis von Polyvinylpyrrolidon besteht und

im wesentlichen von anionischen oberflächenaktiven Mitteln frei ist.

2. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Detergentien durch Verbindungen der allgemeinen Formel AE_n repräsentiert werden, worin A eine Alkylkette mit 8 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20, Kohlenstoffatomen oder einen Alkylphenylrest mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette; E einen Alkylenoxyrest, vorzugsweise Äthylenoxid; und n eine ganze Zahl von 6 bis 20 bedeuten.

3. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Detergentien durch das Kondensationsprodukt von Talgalkohol mit 6 bis 16 Molen Alkylen-, vorzugsweise Äthylen-, -oxid repräsentiert werden.

4. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auch ein zwitterionisches oberflächenaktives Mittel enthält.

5. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des nichtionischen Detergens zum zwitterionischen Detergens im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 2 liegt.

6. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß Talg-di-C₁₋₄-alkylammonio-propionat-Natriumsalz als zwitterionischer Bestandteil vorliegt und die wesentliche Zusammensetzung 15 bis 35 % des letzteren zwitterionischen Bestandteils, 70 bis 30 % der nichtionischen Detergentien, wie sie in Anspruch 2 und 3 angegeben sind, und 15 bis 35 % Polymerbestandteil enthält.

7. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerbestandteil durch homopolymerisiertes Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 10.000 bis etwa 1.000.000, vorzugsweise von etwa 15.000 bis etwa 150.000, repräsentiert wird.

8. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerbestandteil durch ein Copolymer des Polyvinylpyrrolidons mit Acrylnitril oder Maleinsäureanhydrid repräsentiert wird, wobei das Molverhältnis von Vinylpyrrolidon zum Comonomer wenigstens 20 : 80, vorzugsweise mehr als 40 : 60, und insbesondere mehr als 70 : 30, betragen soll.

9. Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auch bis zu etwa

50 Gew.-% Detergensgerüststoffe;

30 Gew.-% Peroxybleichverbindungen, insbesondere Natriumperborat und/oder Percarbonat;

./.


209883/1076

20 Gew.-% eines Aktivators für Peroxybleichbestandteile;
10 Gew.-% schaumregelnde Mittel;
5 Gew.-% optische Aufheller, Farbstoffe und Parfums;
5 Gew.-% Enzyme, insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen oder deren Mischungen;
10 Gew.-% Schmutzsuspendiermittel; und
20 Gew.-% Löslichkeitsverbesserer, wie Niederalkylphenylsulfonsäuren oder niedere Alkohole,
enthält.

10. Die Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittelmischung nach Anspruch 1 in Waschverfahren, die bei Temperaturen im Bereich von etwa 40°C bis etwa 70°C, vorzugsweise bis zu etwa 60°C, ausgeführt werden.

Für:

Procter & Gamble
Strombeek-Dever/Belgien


(Dr. H. J. Wolff)
Rechtsanwalt

209883/1076

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)